

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-338754

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-159372

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2000

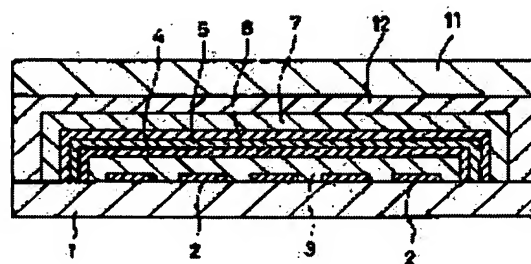
(72)Inventor : OKADA OSAMU

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress generation and growth of dark spots and to prevent short circuit between both electrodes in an electroluminescent element having an organic EL layer.

SOLUTION: An anode electrode 2, an organic EL layer 3, a cathode electrode 4, an inorganic protection film 5, a silane-coupling layer 6, and an organic protection film 7 are formed on the upper surface of a transparent substrate 1. The surface of the organic protection film 7 and the upper surface of the transparent substrate 1 are covered with a resin sealing film 12, formed previously on the lower surface of a facing substrate 11. Since the anode electrode 2, the organic EL film 3, and the cathode electrode 4 are covered with the inorganic protection film 5 and the resin-sealing film 12, infiltration of oxygen and water from the outside can be prevented. Also the generation and growth of dark spots can be suppressed. Residual stress produced at curing of the resin-sealing film 12 can be released with the organic protection film 7, so that short circuit between both electrodes is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-338754

(P2001-338754A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/04

33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

33/14

データベース*(参考)

3 K 0 0 7

A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-159372(P2000-159372)

(22)出願日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72)発明者 岡田 修

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ

オ計算機株式会社八王子研究所内

(74)代理人 100073221

弁理士 花輪 義男

Fターム(参考) 3K007 AB13 AB18 BA06 BB01 BB02

CA01 CB01 DA01 DB03 EA01

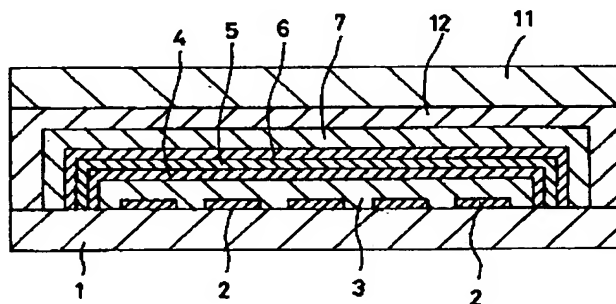
EB00 FA01 FA02

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL層を備えた電界発光素子において、ダークスポットの発生、成長を抑制し、両電極のショートが発生しないようにする。

【解決手段】 透明基板1の上にはアノード電極2、有機EL層3、カソード電極4、無機保護膜5、シランカップリング層6および有機保護膜7が設けられている。有機保護膜7の表面および透明基板1の上面は、対向基板11の下面に予め設けられた樹脂封止膜12によって覆われている。この場合、アノード電極2、有機EL層3およびカソード電極4を無機保護膜5および樹脂封止膜12で覆っているため、外部からの酸素、水の浸入を防ぐことができ、ひいてはダークスポットの発生、成長を抑制することができる。また、樹脂封止膜12が硬化したときの残留応力を有機保護膜7で緩和することができ、ひいては両電極がショートしないようにすることができる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一の面に第1電極、有機EL層および第2電極がこの順で設けられ、且つ、前記第1電極、前記有機EL層および前記第2電極を覆うように無機保護膜、シランカップリング層および有機保護膜がこの順で設けられた基板の一の面側に対向基板が配置され、その間に、前記有機保護膜を覆うように樹脂封止膜が設けられていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 一の面に第1電極、有機EL層および第2電極がこの順で設けられ、且つ、前記第1電極、前記有機EL層および前記第2電極を覆うように無機保護膜および有機保護膜がこの順で設けられた基板の一の面側に対向基板が配置され、その間に、前記有機保護膜を覆うように樹脂封止膜が設けられていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の発明において、前記無機保護膜は SiO_2 中または ZnS 中に CeO_2 を分散したものからなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項4】 請求項1または2に記載の発明において、前記有機保護膜はポリパラキシレンからなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 請求項1または2に記載の発明において、前記有機保護膜の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項6】 請求項1または2に記載の発明において、前記樹脂封止膜はエポキシ系樹脂からなることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）層を備えた電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL層を備えた電界発光素子は、自己発光を行うため視野角が広く、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、直流低電圧駆動素子を実現するものとして注目を集めている。しかしながら、このような有機EL層を備えた電界発光素子では、無機薄膜素子（有機分散型無機EL素子）、例えば $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 系の無機薄膜素子に比較して、長期保存信頼性（寿命）に欠ける等の実用化を阻む問題点を有していた。

【0003】ところが、近年では、2層型構造（正孔輸送層と発光層）の開発と発光層にレーザ色素をドーピングすることにより発光効率が改善され、素子駆動時の半減寿命も1万時間を越える報告がなされている。しかしながら、このような電界発光素子の半減寿命の測定は、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空下の常温の環境で測定されたものがほとんどであり、実際の使用においての信頼性に欠ける点が指摘されている。また、このよう

な電界発光素子における大きな問題点の1つとして、非発光領域であるダークスポットの発生、成長がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、最近では、一の面にアノード電極、有機EL層およびカソード電極がこの順で設けられた透明基板の一の面側を全面的に紫外線硬化型のエポキシ系樹脂からなる樹脂封止膜で覆うことにより、外部からの酸素、水の浸入を防ぎ、ダークスポットの発生、成長を抑制するようにしたものがある。しかしながら、紫外線硬化型のエポキシ系樹脂が硬化するとき、気泡を排除するために真空中で行うと、エポキシ系樹脂が大きく収縮し、このため有機EL層が押しつぶされて両電極がショートしてしまうことがある。また、透明基板の一の面側を全面的に覆っている紫外線硬化型のエポキシ系樹脂が硬化すると、その副生成物としてルイス酸やブレンスデット酸等が広い範囲に亘って発生し、ダークスポットの成長を助長したり、電極の腐食を引き起こしたりする原因となってしまう。この発明は、ダークスポットの発生、成長を抑制することができる上、両電極のショート等が発生しないようにすることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、一の面に第1電極（アノード電極）、有機EL層および第2電極（カソード電極）がこの順で設けられ、且つ、前記第1電極、前記有機EL層および前記第2電極を覆うように無機保護膜、シランカップリング層および有機保護膜がこの順で設けられた基板の一の面側に対向基板を配置し、その間に、前記有機保護膜を覆うように樹脂封止膜を設けたものである。この発明によれば、第1電極、有機EL層および第2電極を無機保護膜および樹脂封止膜で覆っているため、外部からの酸素、水の浸入を防ぐことができ、ひいてはダークスポットの発生、成長を抑制することができる。また、無機保護膜の表面をシランカップリング層を介して有機保護膜で覆っているため、樹脂封止膜が硬化する際に副生成物を発生しても、この副生成物が無機保護膜のピンホール欠陥を通して無機保護膜下に浸入しないようにすることができ、ひいてはダークスポットの発生、成長をより一層抑制することができる。また、有機保護膜の膜厚をダークスポットの発生核となり得る欠陥や異物をステップカバレッジすることができる膜厚とすれば、ダークスポットの発生、成長をさらに抑制することができる。さらに、樹脂封止膜が硬化したときの残留応力を有機保護膜で緩和することができ、ひいては両電極がショートしないようにすることができる。請求項2に記載の発明は、一の面に第1電極、有機EL層および第2電極がこの順で設けられ、且つ、前記第1電極、前記有機EL層および前記第2電極を覆うように無機保護膜および有機保護膜がこの順で設けられた基板の一の面側に対向基板が配置され、

その間に、前記有機保護膜を覆うように樹脂封止膜を設けたものである。この発明によれば、無機保護膜のみの封止構造や有機保護膜のみの封止構造に比べて、対向基板を基板に貼り合わせる時に有機EL層にかかる物理応力や対向基板の重さによる物理応力の負荷を軽減することができるため、ダークスポットの発生、成長や電極間ショートを抑制することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】図1はこの発明の一実施形態における電界発光素子の断面図を示したものである。この電界発光素子は透明基板1および対向基板11を備えている。透明基板1は、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルケトン等の樹脂やガラス等からなっている。

【0007】透明基板1の上には複数のアノード電極2が互いに平行して設けられている。アノード電極2は、Al、Au、Ag、Mg、Ni、Zn、V、In、Sn等の単体、ITOのようなこれらの単体から選択された化合物、または金属フィラーを含む導電性接着剤等からなっているが、その光透過率は80%以上であることが望ましい。アノード電極2の形成は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等が好ましいが、スピコート法、グラビアコート法、ナイフコート法等のコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法等であってもよい。

【0008】アノード電極2を含む透明基板1の上には有機EL層3が設けられている。有機EL層3は、詳細には図示していないが、下から順に、正孔輸送層および電子輸送層の2層構造となっているが、正孔輸送層、発光層および電子輸送層の3層構造としてもよい。

【0009】正孔輸送層の材料は、カルバゾール重合体、PPV（フェニレンビニレン重合体）、PPV誘導体、PPV共重合体、PEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン）を含むポリマー分散体、3-アルキルチオフェン重合体等である。電子輸送層の材料は、電子輸送性金属錯体化合物、好ましくは、Alq₃、Znq₂、Bebq₂、Zn-BTZ、ペリレン誘導体等である。ただし、qは8-ヒドロキシキノリンであり、bqは10-ヒドロキシベンゾキノリンであり、BTZは2-(o-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールである。

【0010】そして、正孔輸送層は、その材料を溶媒に溶かしてコーティング（湿式成膜）により形成し、その膜厚は100～10000Å好ましくは300～2000Åとする。電子輸送層は蒸着またはコーティングにより形成し、その膜厚は100～10000Å好ましくは300～2000Åとする。なお、電子輸送層をコーティングにより形成する場合、溶媒として、常温で0.001wt%以上溶解するもの、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロエタン等の塩素系溶媒を用いる。

【0011】有機EL層3の上には複数のカソード電極4がアノード電極2と交差するように設けられている。カソード電極4は、有機EL層3の電子輸送層に電子注入を効果的に行うことができる仕事関数値の低い金属、好ましくは、Ca、Mg、Sn、In、Al、Ag、Li、希土類等の単体、またはこれらの単体から選択された合金等からなっている。

【0012】カソード電極4を含む有機EL層3の表面全体には無機保護膜5が設けられている。無機保護膜5は、SiO₂中またはZnS中にCeO₂を分散したものからなっている。無機保護膜5の形成は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法等によって行い、膜厚は1～100000Å好ましくは500～10000Åとする。この場合、無機保護膜5の形成は、カソード電極4を形成した後、大気中に戻すことなく真空中で連続して形成するか、或いは窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気中での搬送が可能な搬送系で透明基板1を搬送して再度真空中において形成する。

【0013】無機保護膜5の表面にはシランカップリング層6および有機保護膜7が設けられている。シランカップリング層6の材料は、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等であり、好ましくは、パラキシリレンジイマーと共重合可能な不飽和結合を有するγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランである。有機保護膜7の材料は、ポリパラキシレンである。

【0014】そして、CVD装置のチャンバ内において、無機保護膜5の表面にシランカップリング層6を蒸着して形成し、これに連続してポリパラキシレンからなる有機保護膜7を蒸着して形成する。この場合、シランカップリング層6の膜厚は0.001～10μmとする。有機保護膜7の膜厚は、後述する樹脂封止膜12が硬化したときの残留応力を緩和することができる程度の膜厚、例えば0.01～100μmであり、好ましくは、ダークスポットの発生核となり得る欠陥や異物を被覆することができる程度の膜厚0.1～5μmである。また、有機保護膜7は、膜厚が1μm以上のとき、酸素・水蒸気透過率が1cc(g)/m²・24hr・1at

m (at 25°C) 以下であることが望ましい。

【0015】一方、対向基板11は、ガラス、樹脂、セラミック、金属、金属化合物、またはこれらの複合体等からなっている。対向基板11の厚さは10 μ m~3mmであることが望ましく、その酸素・水蒸気透過率は0.2cc(g)/m²·24hr·1atm (at 40°C、湿度95%) 以下であることが望ましい。そして、対向基板11は、その下面に予め設けられた樹脂封止膜12が有機保護膜7の表面および透明基板1の上面に貼り合わされ、樹脂封止膜12が硬化することにより、透明基板1等と一体化されている。樹脂封止膜12は、熱硬化型エポキシ系樹脂、紫外線硬化型エポキシ系樹脂、または反応開始剤をマイクロカプセル化して加圧することにより反応が開始する常温硬化型エポキシ系樹脂等からなっている。この樹脂封止膜12の膜厚は、対向基板11の下面にただ単に塗布された状態で1~100 μ mであることが望ましい。

【0016】以上のように構成された電界発光素子では、アノード電極2、有機EL層3およびカソード電極4が無機保護膜5および樹脂封止膜12で覆っているの、外部からの酸素、水の浸入を防ぐことができ、ひいてはダークスポットの発生、成長を抑制することができる。また、無機保護膜5の表面をシランカップリング層6を介して有機保護膜7で覆っているの、樹脂封止膜12が硬化する際に副生成物を発生しても、この副生成物が無機保護膜5のピンホール欠陥を通して無機保護膜5下に浸入しないようにすることができ、ひいてはダークスポットの発生、成長をより一層抑制することができる。また、有機保護膜7の膜厚をダークスポットの発生核となり得る欠陥や異物をステップカバレッジすることができる膜厚とすれば、ダークスポットの発生、成長をさらに抑制することができる。さらに、樹脂封止膜12が硬化したときの残留応力を有機保護膜7膜で緩和することができ、ひいては両電極2、4がショートしないようにすることができる。なお、有機保護膜7の表面に放熱兼反射用の金属層を設けるようにしてもよい。

【0017】次に、具体例について説明する。まず、透明基板1の上面にITOからなるアノード電極2を10 Ω /□となるように形成し、その上面に α -NPDからなる正孔輸送層を膜厚500Åとなるように形成し、その上面にBebq2からなる電子輸送層を膜厚500Åとなるように形成し、その上面にMg-Inからなるカソード電極4を膜厚4000Åとなるように形成し、これにより得られたものを、以下、説明の都合上、基本構造という。

【0018】そして、基本構造の上面にSiO₂中にCeO₂を分散したものからなる無機保護膜5を膜厚4000Åとなるように形成し、その上に、対向基板（旭硝子社製のソーダライム、厚さ0.7mm、以下同じ。）11の下面に塗布された紫外線硬化型エポキシ系樹脂

（スリーボンド社製の3102、以下同じ。）を貼り付けて硬化し、これにより得られたものを保護構造1という。また、基本構造の上面にポリパラキシレンからなる有機保護膜7を膜厚5 μ mとなるように形成し、その上に、対向基板11の下面に塗布された紫外線硬化型エポキシ系樹脂を貼り付けて硬化し、これにより得られたものを保護構造2という。

【0019】また、基本構造の上面にSiO₂中にCeO₂を分散したものからなる無機保護膜5を膜厚4000Åとなるように形成し、その上面にポリパラキシレンからなる有機保護膜7を膜厚5 μ mとなるように形成し、その上に、対向基板11の下面に塗布された紫外線硬化型エポキシ系樹脂を貼り付けて硬化し、これにより得られたものを保護構造3という。最後に、基本構造の上面にSiO₂中にCeO₂を分散したものからなる無機保護膜5を膜厚4000Åとなるように形成し、その上面に γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランからなるシランカップリング層6を膜厚0.1 μ mとなるように形成し、その上面にポリパラキシレンからなる有機保護膜7を膜厚5 μ mとなるように形成し、その上に、対向基板11の下面に塗布された紫外線硬化型エポキシ系樹脂を貼り付けて硬化し、これにより得られたものを保護構造4という。なお、いずれの保護構造においても、発光箇所面積は2×2mmとした。また、各保護構造の発光箇所数は30個とした。

【0020】そして、高温高湿試験として60°Cで湿度90%の高温高湿槽内に放置し、発光面積の比率の経時変化の平均値を調べたところ、図2に示す結果が得られた。アノード電極2とカソード電極との重なり面積（理論上の初期発光面積）を1.00としている。この図2から明らかなように、保護構造2、4が放置時間456時間で0.99と一番良いことが分かるが、他の保護構造1、3とあまり差は無い。なお、比較例として無機保護膜5、シランカップリング層6および有機保護膜7を一切設けずに上記基本構造を対向基板11のみで封止した構造では、456時間で0.87となっており、これらの部材がダークスポットの発生、成長に抑止力があることが観察された。

【0021】また、高温試験として温度80°Cの高温槽内に放置し、アノードカソード電極間ショートに対する生存率の経時変化の平均値を調べたところ、図3に示す結果が得られた。この図3から明らかなように、保護構造1の場合放置時間456時間で40.0と一番悪く、保護構造2の場合も放置時間456時間で83.3とかなり悪く、これに対し、保護構造3、4の場合には放置時間456時間で100.0と少しも減少せずかなり良いことが分かる。以上のことから、保護構造3、4の場合には、対向基板11を透明基板1の基本構造に貼り合わせる時に有機EL層3にかかる物理応力や対向基板11の重さによる物理応力の負荷を軽減することがで

きるため、ダークスポットの発生、成長が抑制され、電極間ショートが生じにくいということが分かる。

【0022】ところで、保護構造3、4（各発光箇所数は5個）について、JIS5400に準拠した基盤目テープ法（密着強度）試験法を行ったところ、保護構造3の場合のJIS評価点の平均値が1.2点とかなり低かったのに対し、保護構造4の場合のJIS評価点の平均値は8.8点とかなり高かった。これは、保護構造3の場合には、シランカップリング層6を有していないので、有機保護膜7と無機保護膜5との密着性があまり良くなく、これに対し、保護構造4の場合には、シランカップリング層6を有しているため、有機保護膜7と無機保護膜5との実質的な密着性が良くなることに起因するものと思われる。したがって、この密着強度の点を考慮すると、保護構造3よりも保護構造4の方が好ましい。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に記載の発明によれば、第1電極、有機EL層および第2電極を無機保護膜および樹脂封止膜で覆っているため、外部からの酸素、水の浸入を防ぐことができ、ひいてはダークスポットの発生、成長を抑制することができる。また、無機保護膜の表面をシランカップリング層を介して有機保護膜で覆っているため、樹脂封止膜が硬化する際に副生成物を発生しても、この副生成物が無機保護膜のピンホール欠陥を通して無機保護膜下に浸入しないようにすることができ、ひいてはダークスポットの発生、成長をより一層抑制することができる。また、有機保護膜の膜厚をダークスポットの発生核となり得る欠陥や異物をス

テップカバレッジすることができる膜厚とすれば、ダークスポットの発生、成長をさらに抑制することができる。さらに、樹脂封止膜が硬化したときの残留応力を有機保護膜で緩和することができ、ひいては両電極がショートしないようにすることができる。そして、請求項2に記載の発明によれば、無機保護膜のみの封止構造や有機保護膜のみの封止構造に比べて、対向基板を基板に貼り合わせる時に有機EL層にかかる物理応力や対向基板の重さによる物理応力の負荷を軽減することができるため、ダークスポットの発生、成長や電極間ショートを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態における電界発光素子の断面図。

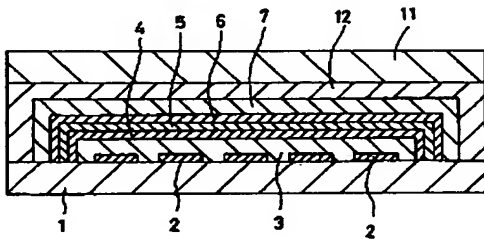
【図2】発光面積の比率の経時変化を説明するために示す図。

【図3】電極間ショートに対する生存率の経時変化を説明するために示す図。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 アノード電極
- 3 有機EL層
- 4 カソード電極
- 5 無機保護膜
- 6 シランカップリング層
- 7 有機保護膜
- 11 対向基板
- 12 樹脂封止膜

【図1】



【図2】

放置時間 (hr)	0	24	96	264	456
保護構造1	1.00	1.00	0.99	0.96	0.95
保護構造2	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99
保護構造3	1.00	0.99	0.99	0.97	0.96
保護構造4	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99

【図3】

放置時間 (hr)	0	24	96	264	456
保護構造1	100.0	73.3	63.3	43.3	40.0
保護構造2	100.0	96.7	90.0	86.7	83.3
保護構造3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
保護構造4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

BEST AVAILABLE COPY